

制备工艺条件对泡沫镍 抗拉强度的影响^①

刘培生 付超 李铁藩

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所, 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110015)

摘 要 为采用较合适的工艺条件获得满足一定力学性能的泡沫镍产品, 以有机泡沫电沉积法为基础, 探讨了几种具体工艺条件对所得产品抗拉强度的影响。结果表明, 在氨分解气氛中 980 ℃ 为时 40 min 的烧结之前, 预加一个 600 ℃ 为时 4 min 的空气烧解以及将烧结温度降低到 850 ℃, 对最终产品的抗拉强度基本没有影响。保持上述工艺条件不变, 导电化处理时涂覆约 1 μm 厚的石墨基导电胶或化学镀约 3 μm 的镍层(含 P 量约 5%), 所得产品的抗拉强度也基本相同。

关键词 泡沫镍 抗拉强度 工艺条件

中图法分类号 TG146.1

泡沫镍是一种性能优异的高孔率金属材料, 多采用有机泡沫电镀法制造^[1-4], 它可用做电池电极基板^[1, 3, 4]、电合成等电化学过程阴极^[2]以及流体混合器^[3]的材料。尤其是在高效电池(如 Cd-Ni 和 MH-Ni 电池)方面的应用, 使电池的比容量和比能量大大提高, 并从 90 年代初仅适于中低倍率到近年也可在类似于无绳电钻的高倍率使用条件下工作^[5]。作为电池电极基体的泡沫镍, 其抗拉强度极大地影响着整个电极的强度和成品率等, 是关系到电池能否大批量工业化生产的关键^[5]; 宇宙飞船用高压型 NiH₂ 电池中的泡沫镍电极, 因需承受较大的压力, 故对其强度要求也较高^[6]; 另外, 泡沫镍用于燃料电池中的扩散电极和化学工业中的电解阴极时, 其大型电极的工业化制造及使用过程的受压等均对强度问题提出了一定的要求^[7]。可见, 强度是泡沫镍使用过程中一项基本而重要的性能指标, 本文即是以通常所用的有机泡沫电沉积工艺为背景, 探讨几种具体的工艺条件对所得泡沫镍抗拉强度的影响, 从

而为优化工艺结构提供相关依据。

1 实验方法与结果

泡沫镍制备的主要工序为: 清洁有机泡沫 → 有机泡沫的导电化处理 → 电镀镍 → 去除有机物并烧结热处理。其中, 有机泡沫使用聚醚系列的聚氨酯海绵, 厚约 2 mm; 导电化处理为涂覆石墨基导电胶和化学镀镍两种方法, 采用常规电镀工艺; 去除有机物并烧结热处理分两种方法, 即先空气烧除有机物后还原烧结的两步完成法和直接在还原性气氛中烧结时热解有机物的一步完成法, 还原气氛为氨分解气氛。具体工艺条件示于表 1。

所得泡沫镍板厚度为 2~3 mm, 抗拉强度测试样品的形状和尺寸参照文献[8]采用的泡沫镍抗拉强度试样制备, 具体尺寸见图 1。测试设备采用 XLL-50 型拉力试验机, 加载误差 ≤1%。样品起始夹持位置距离为 8 cm, 夹头衬橡胶垫, 拉伸速度为 8.2 mm/min(与文献

① 收稿日期: 1998-07-09; 修回日期: 1998-09-28 刘培生, 男, 30, 助理研究员, 博士

[8] 对应的 0.13 mm/s 接近), 在狭小平行部分之外断裂无效。测试环境温度为 25 ℃, 不同工艺条件下每种孔隙率的样品各测 4 件, 取其所测抗拉强度的平均值, 结果见表 2。

用 SEM 和 OM 观察了泡沫镍丝体的表面形貌和内部组织结构, 并用 XRD 对丝体作了有关成分分析。图 2 是泡沫镍丝体在制备过程中不同阶段的表面形貌示例, 其中(a), (b),

(c), (d) 依次为电镀后、空气烧解(600 ℃/ 4 min) 后、电镀接直接还原烧结(980 ℃/ 40 min) 后、空气烧解再还原烧结后的状态。图 3 是泡沫镍丝体在制备过程中不同阶段的截面金相示例, 均为丝体截面局部图像, 其中(a), (b), (c) 依次为空气烧解后、空气烧解再还原烧结后、电镀接直接还原烧结后的状态。

表 1 泡沫镍的制备工艺

Table 1 Techniques for producing nickel foams

Technique number	Conductive treatment		Eliminating organism		Product number
	Method	Thickness/ μm	At 600 ℃ in air	Reductive sintering	
Technique 1	Conductive colloid soaking	~ 1	–	980 ℃/ 40 min	Product 1
Technique 2	Conductive colloid soaking	~ 1	for 4 min	980 ℃/ 40 min	Product 2
Technique 3	Chemical plating	~ 3	–	980 ℃/ 40 min	Product 3
Technique 4	Chemical plating	~ 3	–	850 ℃/ 40 min	Product 4

表 2 测试和计算结果

Table 2 Results of test and calculation

Technique number	Product number	Porosity/ %	Tensile strength/ MPa	K value	Mean K value
Technique 1	Product 1 ^[9]	88.60~ 98.84	0.38~ 6.75	0.2010~ 0.2250	0.213
		90.02	5.17	0.1881	
		93.22	3.58	0.2112	
		93.95	3.33	0.2265	
Technique 2	Product 2	94.67	2.88	0.2295	0.206
		94.94	2.62	0.2228	
		97.14	1.29	0.2238	
		97.57	0.98	0.2085	
Technique 3	Product 3	97.95	0.82	0.2157	0.216
Technique 4	Product 4	98.07	0.78	0.2213	0.221

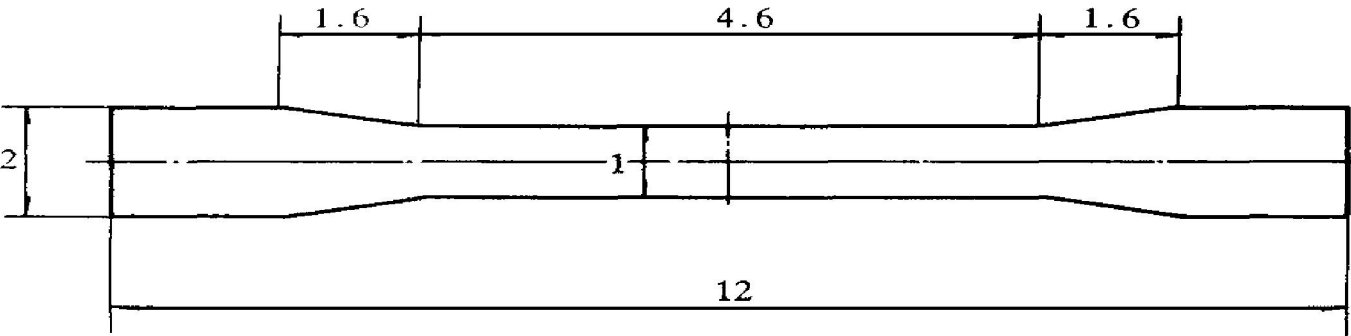


图 1 拉伸试样的形状和尺寸(mm)

Fig. 1 Shape and dimensions(mm) of nickel foam specimens for testing tensile strength

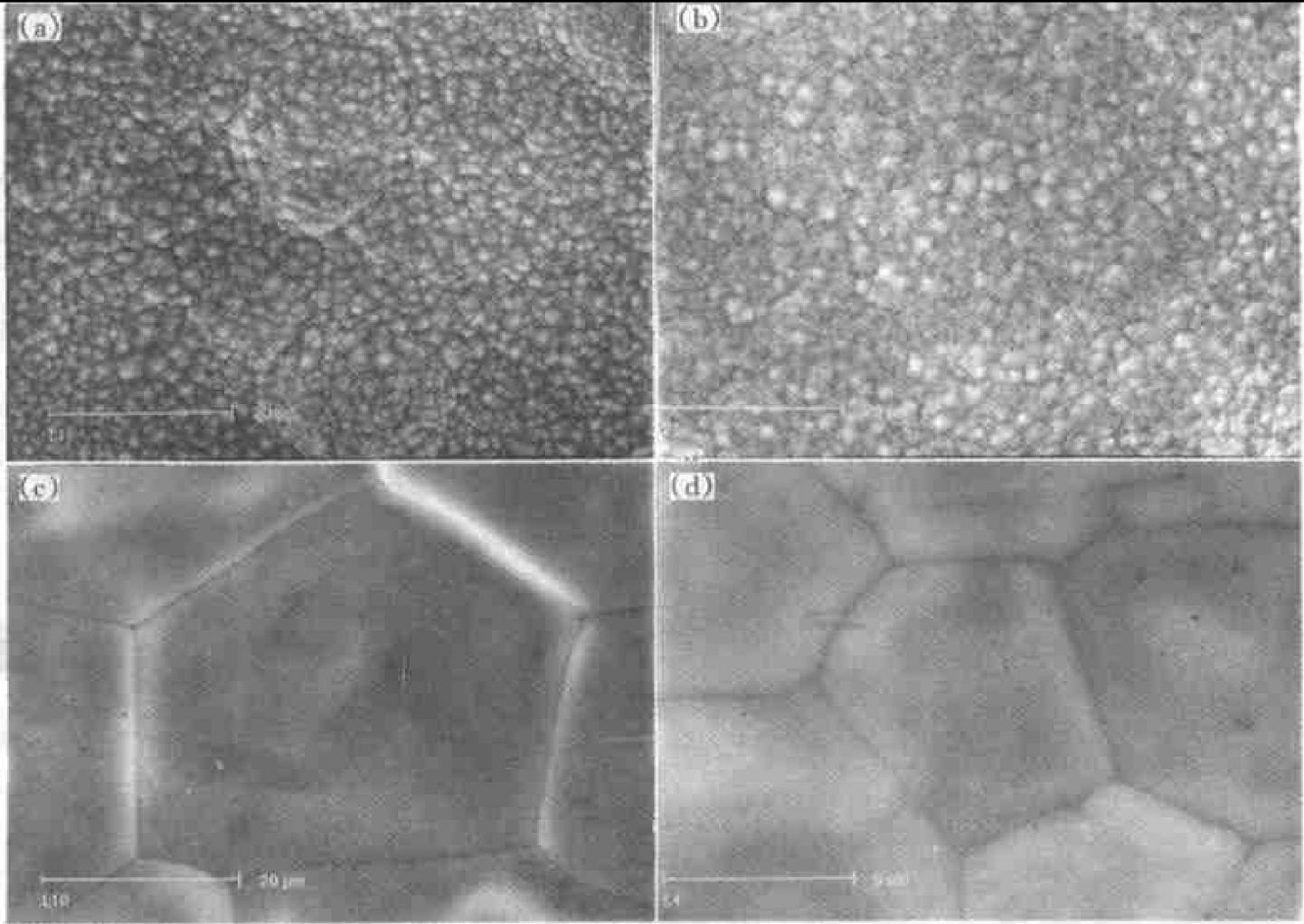


图 2 泡沫镍丝体的表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of Ni wires within nickel foam

- (a) —Electroplating; (b) —Burning in air at 600 °C for 4 min;
- (c) —Electroplating then direct reduction-sintering at 980 °C for 40 min;
- (d) —Burning in air at 600 °C for 4 min then reduction-sintering at 980 °C for 40 min

2 分析与讨论

由于难以找到同一孔隙率的不同工艺条件产品(生产中一般只能控制孔隙率范围)进行比较,故借助文献^[9]提供的有关高孔率材料抗拉强度估算公式:

$$\sigma = K(1 - \theta)^m \sigma_0 \tag{1}$$

式中 σ 为多孔材料表观抗拉强度, σ_0 为相应的无孔材料抗拉强度, θ 为多孔体的总孔隙率, K 是取决于材料种类和制备工艺条件的常数(当材料各向异性时,其值还与取向有关)。 m 是材料的塑脆性指标,介于 1 ~ 1.5 之间:当材料的塑性较低时, m 偏向 1.5; 当材料塑性

很高时, m 偏向 1; 当材料为塑性适中的一般金属或合金时,可近似取 $m = 1.25$, 比如金属镍^[9]。上式是一个理论公式,以泡沫镍为例的大量实验数据已证明其具有较好的计算精度。可见,当材料种类一定,上式中 m 随之确定,则 K 值就可视为衡量不同工艺条件对所得多孔体抗拉强度影响的指标,对应 K 值越大的工艺条件所得同孔率产品的抗拉强度越大,即该工艺条件有利于获得较高抗拉强度的多孔材料。在(1)式中近似取 $m = 1.25$, 并代入金属镍抗拉强度($\sigma_0 = 50 \text{ kg/mm}^2 (490 \text{ MPa})$)^[10], 计算出各孔隙率泡沫镍的 K 值并列入表 2。

计算结果(见表 2)表明,产品(Product)-2 ~ -4 的平均 K 值与产品(Product)-1 的平均 K

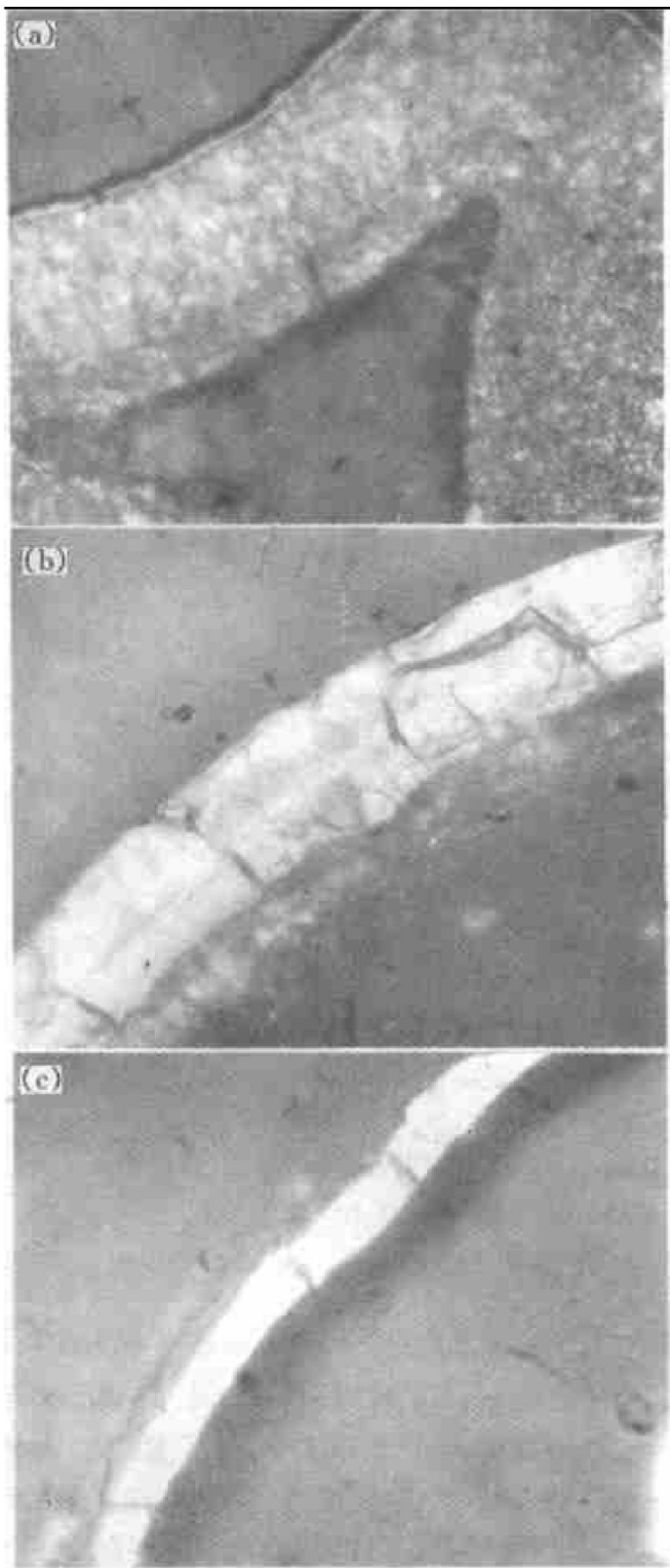


图3 泡沫镍丝体的截面局部金相(800×)
Fig. 3 Ni wires cross sections (800×)
 of nickel foam

- (a) —Burning in air at 600 °C for 4 min;
 (b) —Burning in air at 600 °C for 4 min
 then reduction-sintering at 980 °C for 40 min;
 (c) —Electroplating then direct reduction-
 sintering at 980 °C for 40 min

值相对偏差在几个百分点之间,且前者均落在产品(Product)-1的 K 值波动区。考虑到测量误差和公式计算精度的影响,可以说产品(Product)-1~ -4的 K 值基本一致,即利用工艺(Product)-1~ -4等4种具体工艺条件可获得抗拉强度基本相同的泡沫镍。图2和图3则显示,电镀后先空气烧解再还原烧结所得产品,与电镀后直接还原烧结所得产品,有着相同的表面形貌和内部组织结构,均为扁平的大晶粒棋布,故体现出相同的强度性能是可能的。

日本专利 JP116196-1992 指出,在大气烧解过程中,金属骨架氧化,特别是由于电沉积金属晶粒间界激烈氧化,即使进行还原处理,还是使多孔金属有不密实连接、机械强度低等问题,故建议在非氧化性气氛中加热除去有机物基体。但因空气烧解便于排烟,并可将有机物变为 H_2O 和 CO_2 等大气中常见成分的燃烧产物而得以排除,对环境保护较为有利。而直接热解则可产生 CH_4 等碳氢小分子气态化合物,造成大气危害,热解时还易游离出 C。所以,许多实际生产过程仍采用先烧解再还原烧结的工艺。本文结果表明,只要大气烧解温度不过高(如限制在 600 °C 以内)、时间不过长(如只用 4 min),金属晶粒间界就不会受到激烈氧化,表层氧化皮(图 3(a))亦可在后继还原烧结过程(氨分解气氛中于 980 °C 为时 40 min)中充分还原,且由于烧结时间较长(40 min)而使晶体结构趋于完整。X 光成分分析、丝体表面形貌和截面组织显微观察以及相应的能谱分析,均未发现残留的氧化物,且结构状态(图 2(d)和图 3(b))与直接还原烧结晶(图 2(c)和图 3(c))一致。此即说明,在 980 °C 的氨分解气氛中烧结 40 min 之前,预加一个 600 °C 空气烧解 4 min 的过程,对所得产品的结构和拉伸强度基本没有影响。

电镀后是一种缺陷较多、具有内应力的细晶结构,表面较为粗糙(图 2(a))。经 600 °C 空气烧解 4 min 后,表面生成薄层氧化膜(图 3(a)),粗糙程度无多大变化(图 2(b)),仍保持

原细晶组织(图3(a))。

烧结过程的驱动力是系统自由能降低^[11]。过剩自由能含表面能和晶格畸变能,前者的降低促进表面扩散使晶粒表面平直化以及小孔缩小与消失,后者的降低促进晶体内过剩空位、位错、晶格畸变等减少,晶界也通过再结晶或聚晶长大发生移动并减少而使晶界能降低。当表面氧化膜小于一定厚度,因氧化膜很快被还原成金属时,原子的活性增大,很容易烧结。但如果表面氧化层太厚,反将阻碍扩散和烧结的进行。所以,经本实验条件的还原烧结后,因温度和时间充分,故不论前期有否预烧解,泡沫镍的丝体表面均变得相当平坦(图2(c), (d)),丝体内晶粒显著长大、整体结构完整(图2(c), (d)和图3(b), (c))。但若烧解温度过高或时间过长,就会出现较严重的氧化,氧化皮增厚,并产生内部晶界氧化。此时如果加上还原烧结温度不够高、时间不够长,即可造成如前所述日本专利中指出的连接不密实、机械强度低等问题。这归根结底还是由于还原烧结不充分引起的。

产品(Product)-3和-4的 K 值比较指出,本工艺条件下将还原烧结温度从980℃降低到850℃,对所得产品的抗拉强度基本没有影响,因为两者 K 值相对偏差只有百分之几,属于误差范围;观察两者显微组织结构也基本相同,即850℃还原烧结40min时,过程也已达到充分。

比较表2各产品的 K 值还可知,在导电化处理过程中,不论是涂覆导电胶还是化学镀镍,对泡沫镍抗拉强度的影响都一样。X光分析最终产品均只探出单相的面心立方Ni晶体,断面显微观察也未发现内侧面C层或“Ni₃P+Ni固溶体”双相层,其原因可能是涂胶处理产品中的C层在烧解时氧化成CO₂或在烧结时还原为CH₄,而化学镀层薄且含P量少(~5%),在烧结过程中充分扩散固溶,未能形成Ni₃P强化相,且固溶浓度很低而不出现固溶强化。在此顺便提及的是,虽化学镀处理所得产品抗拉强度趋近于导电胶处理,但导电性测试

结果指出,前者电阻率却显著地高于后者。

总之,上述不同工艺条件所得产品的抗拉强度大致相同,是其内部组织结构取得基本一致的结果。这已在上面有了较详细的分析。综上所述还可看出,若需获得符合某一强度范围要求且电阻率相对较低的产品,并在热处理过程中便于废气排放,以及减小或避免有机物分解对还原气氛组成和大气的影 响,可采用如下较优的工艺过程:用浸涂导电胶的方法作导电化处理,电镀后先空气烧解有机基体,再在较高温度下用较短的时间或较低温度下用较长的时间,进行还原烧结。前者可加快生产速度,后者可降低设备的高温要求,视具体生产情况选定。如于氨分解气氛中在850℃热处理40min可达到某一强度要求,则在980℃热处理某个少于40min的时间,亦可达到同样要求。

3 结论

(1) 采用有机泡沫(聚醚系列聚氨酯海绵)电镀工艺制备泡沫镍时,在980℃的氨分解气氛烧解40min前,预加一个600℃空气烧解4min的过程,对所得产品的抗拉强度基本无影响。

(2) 将(1)法中的烧结温度降至850℃,其它条件不变,对所得产品的抗拉强度亦无影响。

(3) 在(1)法的导电化处理过程中,涂覆约1μm厚的石墨基导电胶或化学镀约3μm厚的镍层(含P量约5%),最后所得产品的抗拉强度基本相同。

致谢

感谢国家金属腐蚀控制工程技术研究中心于青工程师在样品制备方面的大力帮助和吕明研究员在样品测试等方面给予的有益指教。

REFERENCES

- 1 Honda Masaaki *et al.* JP2795A. 1992.

- 2 Brannan J R *et al.* US 5098544. 1992.
- 3 Takajo Higashiichi *et al.* JP248492A. 1994.
- 4 Maeda Yutakako, Kawakoe Takahaku. JP109597A. 1995.
- 5 Zheng Tianqi(郑天奇), Hao Jianguo(郝建国) and Zhang Qinlin(张庆林). Chinese Journal of Power Sources(电源技术), (in Chinese), 1997, 21(1): 15– 17.
- 6 Saburo Kuwazima *et al.* Electrochemistry and Industrial Physicochemistry, (in Japanese), 1997, 65(1): 57– 59.
- 7 Atsushi Uchimura, Takuei Maeda and Nagakazu Furuya. Electrochemistry and Industrial Physicochemistry, (in Japanese), 1998, 66(2): 194– 199.
- 8 Babjak J, Ettle V A and Paserin V. EP 0 402 738 A2. 1990.
- 9 Liu Peisheng, Fu Chao and Li Tiefan. Trans Nonferrous Met Soc China, 1998, 8(1): 70– 78.
- 10 Ministry of Coal Industry(煤炭工业部) ed. The Practical Materials Handbook (the first volume)(实用材料手册(上册)), (in Chinese). Beijing: The Coal Industry Press, 1983: 1423.
- 11 Huang Peiyun(黄培云). Principles of Powder Metallurgy, the 2nd Ed. (粉末冶金原理, 第二版), (in Chinese). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997: 265– 296.

INFLUENCE OF TECHNOLOGY CONDITION ON TENSILE STRENGTH OF NICKEL FOAM

Liu Peisheng, Fu Chao and Li Tiefan

State Key Laboratory for Corrosion and Protection,

Institute of Corrosion and Protection of Metals,

The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, P. R. China

ABSTRACT Effect of different technology conditions on tensile strength of the nickel foam produced by electrodeposition on the organic foam has been investigated, and it was found that the tensile strength was hardly influenced by burning in air at 600 °C for 4 min before hand, and lowering the sintering temperature to 850 °C, then sintering in NH₃ decomposition atmosphere at 980 °C for 40 min; and besides above yet done whether by coating a graphite-base conductive colloid layer about 1 μm thick or by chemically plating a Ni-P alloy (about 5% P) layer about 3 μm thick.

Key words nickel foam tensile strength technology condition

(编辑 朱忠国)